

平成 21 年 4 月 13 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760542

研究課題名 (和文) 光触媒を用いた二酸化炭素の固定化

研究課題名 (英文) Photoreduction of carbon dioxide over photocatalysts

研究代表者

寺村謙太郎 (TERAMURA KENTAROU)

京都大学・次世代開拓研究ユニット・助教

研究者番号：80401131

研究成果の概要：

地球温暖化ガスとして知られている二酸化炭素を有用な炭素資源に変換して利用することは石油依存型社会からの脱却・循環型社会の形成という観点から待望されているが、安定な二酸化炭素を還元するという困難性から研究自体がほとんど行われていないのが現状である。本研究では光触媒による化学的変換の可能性に着目して、光触媒を用いた二酸化炭素の光還元反応について検討を行った。本研究において、アルカリ金属酸化物（リチウム、ナトリウム、カリウム等）と酸化タンタルの複合酸化物や酸化ガリウムが二酸化炭素の光還元反応に活性を示すことを見出した。酸化ガリウム上での二酸化炭素の光還元反応はこれまでの他の金属酸化物の上での反応とは異なり、二酸化炭素の吸着だけではなく、水素の吸着も反応活性を左右する要素の一つであることを明らかにした。さらに赤外吸収スペクトルによる検討を行い、水素は酸化ガリウム上に解離吸着し、同様に酸化ガリウム上に吸着した二酸化炭素種を攻撃して、一酸化炭素と水が生成していることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

|         | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2007 年度 | 2,500,000 | 0       | 2,500,000 |
| 2008 年度 | 900,000   | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度      |           |         |           |
| 年度      |           |         |           |
| 年度      |           |         |           |
| 総計      | 3,400,000 | 270,000 | 3,670,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 触媒・資源化学プロセス

キーワード：光触媒、二酸化炭素の還元、水素

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化ガスの一つであるCO<sub>2</sub>は排出量が他の温暖化ガスと比べ格段に多いため、その削減は国際的な問題となっている。現在のところ、先進国を中心とした排出枠の設定や海中などへのCO<sub>2</sub>貯蔵などを行って毎年のCO<sub>2</sub>排出量を抑制しているのが現状である。しかし、これらの方法では根本的に地球上の

CO<sub>2</sub>を減らすことにはならないのは自明の理である。CO<sub>2</sub>を積極的に削減するにはCO<sub>2</sub>を他の物質へと化学的変換するプロセスの確立が急務である。さらに、これまで人類は石油を生活に必要な炭素資源として利用し続けてきた。今後、石油枯渇の危機を考えるとこれに代わる炭素資源を得る必要がある。このような面からもCO<sub>2</sub>の積極的利用がますます

重要になってくると考えられる。ところがCO<sub>2</sub>は非常に安定な物質であり、常温・常圧での化学的変換は長年実現困難とされてきた。そこで本研究では光触媒反応に着目し、常温・常圧でのCO<sub>2</sub>の光還元反応に活性を示す新規光触媒材料の開発を目指す。CO<sub>2</sub>を化学的変換により有用な物質へ変換することは植物しか成しえない人類にとって夢の反応であり、今後も科学者が挑戦すべきテーマであると考えられる。

CO<sub>2</sub>の光還元反応の実現は温暖化ガスの削減という面で語られることが多いが、我々は炭素資源の循環プロセスの切り札であるという認識であり、将来の石油枯渇による炭素資源の確保という面でもH<sub>2</sub>Oの光分解反応と同様に環境負荷のない近未来型の重要な反応の一つであると考えている。世界に先駆けてCO<sub>2</sub>を原料としたCO、CH<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OHなどのC1化学の原料の光触媒的合成に着手することはエネルギー資源の乏しい日本が世界に対してイニシアシブをとることができるという点で非常に意義深い研究である。将来の石油代替の炭素資源をCO<sub>2</sub>から得るということは将来の石油代替エネルギーとされている水素を水の光分解によって得ることに比べてはるかに実現困難な部類に入ると考えられるが、石油依存型の社会から脱却は産業革命以降の人類共通のテーマであり、このようなシーズを生み出す基礎研究を光触媒技術が盛んに研究されている日本で行うことが特に重要である。

## 2. 研究の目的

我々はH<sub>2</sub>やCH<sub>4</sub>を還元剤として用いたCO<sub>2</sub>の光還元反応が塩基点を持つ酸化物上で進行することをこれまでに見出した。この反応においては塩基点に吸着したCO<sub>2</sub>の光励起プロセスがCO<sub>2</sub>の光還元反応のキーステップである。さらに我々は分光学的な手法を用いて、二酸化炭素が吸着するような塩基性の固体無機材料に光を照射すると吸着した二酸化炭素が光励起され、さらにこの光励起した二酸化炭素の吸着種が固体上に安定に存在することをすでに明らかにしている。しかし、この吸着種は分子自身が励起されているために短い波長の光でしか進行し得ない反応である。そこで本研究においては(1) 可視光照射下で二酸化炭素の吸着種に電子の移動(電荷移動)が可能となるような塩基性の表面を持つ可視光応答型光触媒を合成する、(2) このような二酸化炭素の光励起種に還元剤として水素を作用させることにより、化学的変換が容易な一酸化炭素へと変換させて、最終的には可視光照射下で合成ガスを精製することを目的としている。

## 3. 研究の方法

我々が合成することのできる光触媒材料は複合酸化物・窒化物・硫化物・リン化物等多岐に渡るため、まずはターゲットとすべき材料の選定は非常に重要である。二酸化炭素を吸着するサイトを持った可視光応答型光触媒を合成するに当たって最も重要なファクターは表面の塩基性(量・強度)と光吸収特性である。特に二酸化炭素を吸着させるサイトがないと反応そのものが進行しない可能性がある。そこで固体合成の条件と分光学的手法を用いた光触媒の特性評価を合わせて検討を行う。検討事項に関しては以下に箇条書で示す。

- ① 塩基性を持つと予想されるあらゆる元素を対象とした無機化合物の合成を試みる。
- ② さらにそれらの吸着のアクティビティー(表面の塩基性)を明らかにするためにTPD測定・FT-IR測定を行う。これより合成した無機化合物の表面に存在する塩基点(活性サイト)の詳細を明らかにする。
- ③ 光触媒としてのアクティビティー(光吸収特性)を調べるために紫外可視吸収スペクトル・発光スペクトルを測定する。これらのスペクトルに関してはin-situ測定が可能であり、基質として二酸化炭素を吸着させたとき無機化合物のスペクトルがどのように変化するかも同時に情報として取得しておく。
- ④ 表面の塩基性(量・強度)と光吸収特性は無機化合物の構造に由来することが多いため、X線回折・中性子回折・X線光電子スペクトル・X線吸収スペクトルの測定を行い、合成された無機化合物の構造解析を行う。
- ⑤ 二酸化炭素の光還元反応を行い、最も重要なファクターは何かを明らかにする。この情報を元に再度無機化合物の合成を行い、物性評価及び活性評価により再び合成にフィードバックできる情報を得る。

すでに酸化マグネシウムや酸化カルシウムで二酸化炭素の光還元反応が進行する知見が得られているため、固体塩基を中心に探索を行った。光触媒内部の電荷移動に関しては光触媒自体の特性に関わるが多く、合成条件や合成法を検討した。

酸化ガリウムは硝酸ガリウム水溶液をアンモニア水溶液に加えて混合し、生成した沈澱を濾過し353 Kで乾燥させた後で773 Kから1273 Kの範囲でそれぞれ6時間焼成して得た。また、比較のために市販品の酸化ガリ

ウム(高純度化学研究所製)を 1273 K で 6 時間焼成して用いた。X 線回折パターンから結晶構造を決定し、窒素吸着から BET 法によって比表面積を算出した。

二酸化炭素の光還元反応は真空ポンプを備えた閉鎖循環型ガラス反応装置を用いて行った。触媒 1.0 g を石英反応管底面(50 φ)に広げ、前処理として 60 分間、673 K で酸素処理を行い、その後、同温度で 15 分間真空排気を行った。基質として二酸化炭素を 150 μmol、還元剤として水素を 150 μmol 導入し、200 W Hg-Xe ランプを用いて照射した。生成物の同定、定量はガスクロマトグラフにより行った。

反応メカニズムの解析は閉鎖循環系真空ラインを装備したフーリエ変換赤外分光光度計を用いて行った。赤外吸収スペクトルの測定は、in situ セルを用いて行った。前処理として 60 分間、673 K で酸素処理を行い、その後、同温度で 15 分間真空排気を行った。前処理後の酸化ガリウムに対して CO<sub>2</sub>(6.0 kPa)を導入した。更に H<sub>2</sub>(6.0 kPa)を導入した後に 200 W Hg-Xe ランプを用いて照射を行った。

#### 4. 研究成果

新たな光触媒の探索を行い、アルカリ金属酸化物(リチウム、ナトリウム、カリウム等)と酸化タンタルの複合酸化物や酸化ガリウムが二酸化炭素の光還元反応に活性を示すことを見出した。アルカリ金属酸化物と酸化タンタルの複合酸化物においてはアルカリ金属酸化物として酸化リチウムを用いた時が最も高い活性を示した。酸化ガリウムを用いた場合は今まで最高活性を示していた酸化マグネシウムとほぼ同等の活性を示した。どちらを用いた反応においても構造が活性に与える影響はほとんどなく、それ以上に比表面積や結晶度の影響が大きいことがわかった。本研究においては比較的活性が高かった酸化ガリウムを中心に検討を行った。

X線回折パターンより、すべての酸化ガリウムはβ型の結晶構造をとっており、自家製の酸化ガリウムでは焼成温度が上がるにつれて半値幅から求められる結晶子径が小さくなった。また、市販の酸化ガリウム、923 K、1073 K、1273 Kで焼成した自家製の酸化ガリウムの BET 比表面積はそれぞれ 2.7 m<sup>2</sup>/g、19 m<sup>2</sup>/g、17 m<sup>2</sup>/g、12 m<sup>2</sup>/g と算出された。これらについて水素を還元剤とした二酸化炭素の光還元反応を行ったところ、自家製の酸化ガリウムが市販の酸化ガリウムに比べて高い活性を示した。これは先にも示したように比表面積の影響であると考えられる。また、自家製の酸化ガリウムのうち 1073 K で焼成した酸化ガリウムが最も高い活性を示したのは、焼成による結晶性の向上と比表面積の低

下が互いに影響した結果であると予想される。

酸化ガリウム上での二酸化炭素の光還元反応はこれまでの他の金属酸化物の上での反応とは異なり、二酸化炭素の吸着だけではなく、水素の吸着も反応活性を左右する要素の一つであることを明らかにした。導入する水素の量を増加させると CO の生成量は向上した。しかし、水素を 150 μmol 以上導入しても活性は変化しなかった。そこで二酸化炭素を前吸着させた酸化ガリウムに対する水素の吸着量を測定した。水素の吸着量は導入する水素の量を増加させると直線的に増加したが、150 μmol 以上導入すると吸着量がほぼ一定となった。つまり、CO の生成量は酸化ガリウム上への水素の吸着量に依存することがわかった。

赤外吸収スペクトルによる検討を行い、水素は酸化ガリウム上に解離吸着し、同様に酸化ガリウム上に吸着した二酸化炭素種を攻撃して、一酸化炭素と水が生成していることを in situ FT-IR スペクトルにより確認した。前処理後の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に CO<sub>2</sub> を導入したところ、bicarbonate 種に由来する吸収帯が現れた。その後、H<sub>2</sub> を導入しても bicarbonate の吸収帯に変化は見られなかったが、照射を行うと bicarbonate 種由来の吸収帯は消失し、formate 種に帰属される吸収帯が生成した。また、照射後のスペクトルには水酸基の伸縮振動に由来する吸収帯の成長が確認され、CO<sub>2</sub> 光還元反応の進行(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>→CO+H<sub>2</sub>O)による水の生成が示唆された。一方、前処理後の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に H<sub>2</sub> を導入すると、Ga-H 結合の伸縮振動に由来する吸収帯の生成と水酸基の伸縮振動に由来する吸収帯の成長が確認された。その後、CO<sub>2</sub> を導入してもこれらの吸収に変化は見られなかったが、照射を行うと、Ga-H 結合の伸縮振動による吸収帯は消失した。

これらの結果から以下のような反応機構を提案した。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に CO<sub>2</sub> を導入すると表面上の水酸基を利用して bicarbonate 種が生成する。H<sub>2</sub> は Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に解離吸着し Ga-H 種と Ga-OH 種が生成する。照射を行うと Ga-H 種の水素が bicarbonate 種と反応して formate 種へと変化する。生成した formate 種が分解することで CO が気相中に生成すると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Kentaro Teramura, Hideo Tsuneoka, Tetsuya Shishido, Tsunehiro Tanaka, Effect of H<sub>2</sub> gas as a reductant on photoreduction of CO<sub>2</sub> over a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst, Chemical Physics Letters, 査読有、467 巻、2008 年、191-194

〔学会発表〕(計4件)

1. 寺村謙太郎、金属酸化物を用いた水素を還元剤とする二酸化炭素の光還元反応、日本化学会第88春季年会、2009年3月28日、船橋市

2. 寺村謙太郎、酸化ガリウム上での水素を還元剤とする二酸化炭素の光還元反応、第102回触媒討論会、2008年9月25日、名古屋市

3. 寺村謙太郎、金属酸化物を用いた水素を還元剤とする二酸化炭素の光還元反応、日本化学会第88春季年会、2008年3月26日、東京都

4. 寺村謙太郎、タンタル系複合酸化物を用いた二酸化炭素の光還元反応、第100回触媒討論会、2007年9月19日、札幌市

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

寺村謙太郎 (TERAMURA KENTAROU)

京都大学・次世代開拓研究ユニット・助教

研究者番号：80401131

### (2)研究分担者

### (3)連携研究者